

TNO-rapport  
PML 1997-B68

## Automatisering kledingtesten: onderzoek naar detectiemethode

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137  
Postbus 45  
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42  
Fax 015 284 39 63

Datum  
december 1997

Auteur(s)  
Ir. J. Kaaijk  
R.J. van Eenennaam  
S.C. van Swieten

Rubricering  
Vastgesteld door : Dr. ir. J. Medema  
Vastgesteld d.d. : 23 september 1997  
(De rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd  
Managementuitreksel : Ongerubriceerd  
Samenvatting : Ongerubriceerd  
Rapporttekst : Ongerubriceerd  
Bijlagen A - E : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook, zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor Onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : //  
Oplage : 20  
Aantal pagina's : 48 (incl. bijlagen,  
excl. RDP & distributielijst)  
Aantal bijlagen : 5

© 1997 TNO

DTIC QUALITY INSPECTED 3

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel  
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek  
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium  
TNO Technische Menskunde



### DISTRIBUTION STATEMENT A

Approved for public release;  
Distribution Unlimited

Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

19980413 153

## Managementuittreksel

Titel : Automatisering kledingtesten: onderzoek naar detectiemethode  
Auteur(s) : Ir. J. Kaaijk, R.J. van Eenennaam en S.C. van Swieten  
Datum : december 1997  
Opdrachtnr. : BS - 121  
Rapportnr. : PML 1997-B68

Bij de huidige kledingtesten gebeurt de bepaling van de doorbraakconcentratie van toxische stoffen voor een belangrijk deel handmatig. Monsternamen, analyse en dataverwerking worden gescheiden uitgevoerd. Door automatisering van het testsysteem kan de efficiency belangrijk worden verhoogd. Om de testen geschikt te maken voor automatisering is een detectiesysteem noodzakelijk dat de doorbraak van de toxische stof 'on line' registreert.

Onderzoek werd uitgevoerd naar een geschikte detector die zowel de doorbraakconcentratie van chemische strijdmiddelen als industriechemicaliën kan bepalen. Op basis van een inventarisatie van de testmethoden en detectietechnieken werd de vlamionisatiedetector (FID) geselecteerd voor nader onderzoek. Drie verschillende manieren waarop de FID bij de kledingtesten kan worden toegepast werden experimenteel onderzocht. Van elk der systemen werd de gevoeligheid en de detectielimiet bepaald. Het systeem waarbij het monstermedium via een sample-loop over een gaschromatografische kolom in de FID werd geleid bleek het meest geschikt.

Experimenten werden uitgevoerd om de methode te vergelijken met de huidige methode. De resultaten van beide methoden toonden een goede overeenkomst. De nieuwe methode kan worden toegepast voor de vloeistof- en damptest voor mosterdgas volgens de vernieuwde NAVO-triptiek. Tevens kan de methode worden toegepast voor doorbraakmetingen van toxische industriechemicaliën.

Keuzes zijn gemaakt ten aanzien van de hardware en software voor meting, sturing en dataverwerking van een geautomatiseerd meetsysteem. Op basis hiervan kan de automatisering van de kledingtesten worden uitgevoerd, waardoor de reproduceerbaarheid van de testen en de efficiency van de uitvoering van de testen kan worden verhoogd.

Het ontwikkelde detectiesysteem zal worden geïmplementeerd bij de vernieuwde dampopstelling voor mosterdgas. Op wat langere termijn zal de methode ook worden toegepast bij de andere kledingtesten.

## Samenvatting

Onderzoek werd uitgevoerd naar een geschikte detector voor de testen van beschermende kledingmaterialen die de doorbraakconcentratie van toxische stoffen 'on line' kan registreren. Op basis van een inventarisatie van de testmethoden en detectietechnieken werd de vlamionisatiedetector (FID) geselecteerd voor nader onderzoek. Drie verschillende manieren waarop de FID bij de kledingtesten kan worden toegepast werden experimenteel onderzocht. Het systeem waarbij het monsternamemedium via een sample-loop over een gaschromatografische kolom in de FID werd geleid bleek het meest geschikt. Experimenten werden uitgevoerd om de methode te vergelijken met de huidige methode. De resultaten van beide methoden toonden een goede overeenkomst. De nieuwe methode kan worden toegepast voor de vloeistof- en damptest voor mosterdgas volgens de vernieuwde NAVO-triptiek. Tevens kan de methode worden toegepast voor doorbraakmetingen van toxische industriechemicaliën. Ten aanzien van de automatisering van de diverse testen werden de eisen geïnventariseerd en getoetst aan de mogelijkheden van diverse softwarepakketten. Op basis hiervan werden keuzes gemaakt ten aanzien van de hardware en software voor meting, sturing en dataverwerking van een geautomatiseerd meetsysteem.

## Inhoud

Managementuittreksel .....	2
Samenvatting .....	3
1 Inleiding .....	5
2 Testmethoden .....	7
2.1 Chemische strijdmiddelen .....	7
2.2 Industriechemicaliën .....	9
2.3 Conclusies .....	10
3 Detectiemethoden .....	11
3.1 Inventarisatie .....	11
3.2 Selectie .....	13
4 Vlamionisatiedetector .....	14
4.1 Inleiding .....	14
4.2 Opzet experimenten .....	16
4.3 Gevoeligheid en detectielimiet .....	16
4.4 Resultaten .....	17
4.5 Conclusies .....	19
5 Toepassing .....	20
5.1 Inleiding .....	20
5.2 Vloeistoftest .....	21
5.3 Damptest .....	24
5.4 Spotted Disc-test .....	26
5.5 Conclusies .....	27
6 Automatisering .....	28
7 Conclusies .....	30
8 Referenties .....	31
9 Ondertekening .....	33
Bijlagen:	
A	ASTM-lijst met industriechemicaliën
B	Detectoren
C	Berekening FID-respons op basis van het aantal effectieve koolstofatomen
D	Vergelijkende experimenten
E	Automatisering

## 1 Inleiding

De beschermende werking van kledingmaterialen tegen toxische stoffen is gebaseerd op de weerstand van het materiaal tegen het transport van de toxische stoffen gevolge van permeatie of penetratie door het materiaal. Voor de bepaling van de beschermende werking van materialen beschikt het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) over een groot aantal testmethoden. De methoden zijn gebaseerd op bekende internationale normen of zijn specifiek ontwikkeld door het TNO-PML.

De testen zijn allen gebaseerd op hetzelfde principe: het materiaal wordt in een testcel aan de buitenzijde blootgesteld aan de toxische stof (vloeistof of gas); aan de binnenzijde wordt de doorbraak van de toxische stof kwantitatief met behulp van analytische technieken gevolgd. De testen betreffen zowel luchtdoorlatende materialen als luchtondoorlatende materialen.

De testmethoden voor de luchtdoorlatende materialen worden vooral toegepast om de prestaties van NBC-kleding tegen chemische strijdmiddelen te bepalen. De testfaciliteiten worden onder andere ingezet voor keuringswerk in het kader van productiecontrole voor verschillende buitenlandse fabrikanten van kledingmaterialen. Het is hierbij van belang dat de resultaten snel beschikbaar zijn, zodat op grond van de meetresultaten het productieproces eventueel kan worden bijgesteld.

De testmethoden voor de luchtondoorlatende materialen worden vooral toegepast om de prestaties van materialen tegen industriechemicaliën te bepalen. De methoden zijn gebaseerd op internationale normen van de Europese Normalisatie Commissie (CEN) en de American Society for Testing and Materials (ASTM) en worden onder andere gebruikt voor het keuringswerk in het kader van de certificering voor het Europese keurmerk (CE-certificaat). Om snel en adequaat op de vragen vanuit de markt te kunnen inspelen dient de efficiency van de uitvoering van de testen verhoogd te worden.

De bepaling van de doorbraak van de stoffen gebeurt voor een belangrijk deel handmatig. Monsternamen, analyse en dataverwerking worden gescheiden uitgevoerd. Door automatisering van het testsysteem kan de efficiency belangrijk worden verhoogd. Een dergelijk systeem biedt de volgende voordelen: tijdswinst, betere reproduceerbaarheid, betere kwaliteitsborging en verhoging van veiligheid (minder manipulaties met toxische stoffen). Om de methode geschikt te maken voor automatisering is een detectiesysteem noodzakelijk dat de doorbraak van de toxische stof door het materiaal 'on line' registreert.

Daarom werd onderzoek verricht naar een geschikte detector. Het onderzoek bestond uit de volgende fasen. Een inventarisatie werd gemaakt van de diverse testmethoden en de hierbij vereiste detectiegrens van de detector (hoofdstuk 2). Vervolgens werd een inventarisatie van detectietechnieken gemaakt en op basis van gestelde criteria werd er één geselecteerd (hoofdstuk 3). Deze techniek werd

experimenteel onderzocht om na te gaan of de criteria in de praktijk haalbaar waren (hoofdstuk 4). Tenslotte werd ze bij diverse kledingtesten toegepast en werd ze vergeleken met de huidige methode (hoofdstuk 5). Ten aanzien van de automatisering van de diverse opstellingen werden de eisen geïnventariseerd en getoetst aan de mogelijkheden van diverse softwarepakketten (hoofdstuk 6).

## 2 Testmethoden

### 2.1 Chemische strijdmiddelen

Om de prestaties van luchtdoorlatende NBC-kleding tegen de penetratie van chemische strijdmiddelen te bepalen zijn diverse testmethoden op het TNO-PML beschikbaar [1]. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen testen voor de bescherming tegen strijdmiddelen in de vorm van damp (damptest) en vloeistof (vloeistoftest). Enige relevante parameters van deze testen worden in tabel 1 en 2 gegeven. Tevens zijn hier in de testen volgens de nieuwe NAVO NBC-kledingtriptiek opgenomen [2].

Bij de huidige testen wordt de doorbraak van mosterdgas op de volgende wijze bepaald. De luchtstroom die door of langs het kledingmateriaal stroomt wordt door een impinger met diethylsuccinaat (DES) gevoerd. Het mosterdgas dat door de kledinglaag penetreert wordt hierin geabsorbeerd. Na afloop wordt de hoeveelheid mosterdgas in DES gaschromatografisch met behulp van een vlamfotometerdetector bepaald.

De NAVO-triptiek eist voor de damptest en de vloeistoftest bij hoge luchtsnelheid (5 m/s) een continue meting van de doorbraakconcentratie. Dit kan niet met de huidige detectiemethode (monsternamen in impingers gevolgd door analyse met gaschromatografie).

Als beschermingscriterium voor mosterdgas worden op het ogenblik de volgende waarden gehanteerd: 500 mg.min/m<sup>3</sup> en 4 µg/cm<sup>2</sup>.

Het criterium voor de gepetreeerde dosis (500 mg.min/m<sup>3</sup>) wordt gebruikt als tijdens de test een luchtstroom door het materiaalmonster wordt gevoerd. Als dit niet het geval is en de luchtstroom worden onderlangs het materiaal geleid, zoals bij de vloeistoftesten met gebruik van PE-folie, worden het criterium van de gepetreeerde massa (4 µg/cm<sup>2</sup>) gebruikt.

Op basis van het beschermingscriterium kan de vereiste detectiegrens die nodig is om de concentratie continu te volgen voor elke test worden berekend. Bij aanname dat de concentratie gedurende de gehele tijdsduur tot het bereiken van het criterium constant is kan de detectiegrens worden berekend met formule (1) bij gebruik van de dosis als beschermingscriterium en met formule (2) indien de massa als criterium wordt gehanteerd.

$$C_D = \text{DOSIS}_{CR}/t \quad (1)$$

waarin:

$C_D$  = detectiegrens van de analytische techniek ( $\text{mg}/\text{m}^3 = \text{ng}/\text{ml}$ )

$\text{DOSIS}_{\text{CR}}$  = beschermingscriterium =  $500 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$

$t$  = tijdsduur van test (min)

$$C_D = \text{MASSA}_{\text{CR}} \cdot A / (F \cdot t) \quad (2)$$

waarin:

$C_D$  = detectiegrens van de analytische techniek ( $\text{mg}/\text{m}^3 = \text{ng}/\text{ml}$ )

$\text{MASSA}_{\text{CR}}$  = beschermingscriterium =  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

$A$  = oppervlakte van het monster ( $\text{cm}^2$ )

$F$  = debiet van gas door cel ( $\text{l}/\text{uur}$ )

$t$  = tijdsduur van test (uur)

Bij doorslagexperimenten is de concentratie echter niet constant, maar zal toenemen met de tijd. In eerste instantie zal dit zeer geleidelijk gebeuren, rond het doorbraakpunt zal dit sterker zijn. Daarom wordt de eis gesteld: de detectiegrens dient een factor 10 lager te zijn dan volgens hierboven bepaald.

De op basis hiervan berekende detectiegrenzen worden in tabel 1 en 2 gegeven.

Tabel 1: Dampsten chemische strijdmiddelen.

	FINABEL	NAVO-triptiek windsnelheid 1 m/s	NAVO-triptiek windsnelheid 5 m/s
<b>Testcel</b>			
Blootgesteld oppervlak	1,5 $\text{cm}^2$	12,5 $\text{cm}^2$	12,5 $\text{cm}^2$
<b>Blootstellingsconcentratie</b>			
Mosterdgas	20 $\text{mg}/\text{m}^3$	55 $\text{mg}/\text{m}^3$	11 $\text{mg}/\text{m}^3$
Soman		330 $\text{mg}/\text{m}^3$	66 $\text{mg}/\text{m}^3$
<b>Monsternamen</b>			
Luchtsnelheid door monster	0,5 $\text{cm}/\text{s}^1$	0,02 $\text{cm}/\text{s}^1$	0,5 $\text{cm}/\text{s}^1$
Debiet door monster	2,7 $\text{l}/\text{uur}$	0,9 $\text{l}/\text{uur}$	22,5 $\text{l}/\text{uur}$
<b>Testduur</b>			
Mosterdgas	6 uur	6 uur	6 uur
Soman	-	1 uur	1 uur
<b>Doorbraaktijd</b>			
Criterium	500 $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$	500 $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$	500 $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3$
<b>Analyse</b>			
Detectiegrens	0,14 $\text{ng}/\text{ml}$	0,14 $\text{ng}/\text{ml}$	0,14 $\text{ng}/\text{ml}$

<sup>1</sup> De luchtsnelheid door het monster is afhankelijk van de luchtweerstand van het materiaal. Hier wordt er vanuit gegaan dat de luchtweerstand gelijk is aan  $2,85 \text{ mmH}_2\text{O}/(\text{cm}/\text{s})$ .



Tabel 2: Vloeistof testen chemische strijdmiddelen.

	Huidige test	NAVO-triptiek windsnelheid 0,5 m/s	NAVO-triptiek windsnelheid 5 m/s
<b>Testcel</b>			
Blootgesteld oppervlak	1,5 cm <sup>2</sup>	12,5 cm <sup>2</sup>	12,5 cm <sup>2</sup>
Luchtsnelheid over monster	0,5 m/s	0,5 m/s	5 m/s
PE-folie	+	+	-
<b>Besmettingsgraad</b>	10 g/m <sup>2</sup>	10 g/m <sup>2</sup>	10 g/m <sup>2</sup>
<b>Monstername</b>			
Debiet onderlangs monster	6 l/uur <sup>1</sup>	6 l/uur <sup>1</sup>	-
Luchtsnelheid door monster	-	-	0,5 cm/s <sup>2</sup>
Debiet door monster			22,5 l/uur
<b>Testduur</b>			
Mosterdgas/soman	24 uur	24 uur	24 uur
<b>Doorbraaktijd</b>			
Criterium	4 µg/cm <sup>2</sup>	4 µg/cm <sup>2</sup>	500 mg.min/m <sup>3</sup>
<b>Analyse</b>			
Detectiegrens	0,004 ng/ml	0,03 ng/ml	0,03 ng/ml

1 Wordt bepaald door de dampdruk van de toxische stof en de monsternamemethode.

2 De luchtsnelheid door het monster is afhankelijk van de luchtweerstand van het materiaal. Hier wordt er vanuit gegaan dat de luchtweerstand gelijk is aan 2,85 mmH<sub>2</sub>O/(cm/s).

## 2.2 Industriechemicaliën

Voor de bepaling van de weerstand van luchttondoorlatende materialen tegen de permeatie van industriechemicaliën zijn verschillende methoden ontwikkeld en gestandaardiseerd, zoals ASTM F739, NEN-EN 374-3 en NEN-EN 369 [3, 4, 5]. Een grote diversiteit van toxische stoffen moet kunnen worden bepaald. De ASTM heeft een lijst met eenentwintig teststoffen voor de evaluatie van materialen aanbevolen [6]. Elk van de stoffen is representatief voor een bepaalde groep industriechemicaliën. Omdat de detectiemethode afhankelijk is van de aard van de stof, is het niet mogelijk om alle stoffen met dezelfde detector te bepalen. TNO-PML heeft twee methoden operationeel waarmee het gehele scala van verbindingen van de ASTM-lijst gemeten kan worden. Voor de vluchtige verbindingen is een combinatie van gaschromatografie (GC) en vlamionisatiedetector (FID) geschikt; een inert gas (stikstof) wordt hierbij als monsternamemedium gebruikt [7]. Voor de niet-vluchtige, in water oplosbare, stoffen wordt als monsternamemedium water gebruikt en de detectie gebeurt door meting van de geleidbaarheid [8]. De lijst van teststoffen en de bijbehorende detectiemethode wordt in bijlage A gegeven.

Bij deze testen wordt de doorbraaktijd gedefinieerd als de tijd die nodig is voor het bereiken van een bepaalde permeatiesnelheid:  $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  (ASTM) of  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  (NEN-EN). De detectiegrens van de methode die vereist is om de doorbraaktijd bij de gewenste permeatiesnelheid te detecteren kan met formule (3) worden berekend:

$$C_D = P (A/F) \quad (3)$$

waarin:

$C_D$  = detectiegrens van de analytische methode ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )

$P$  = permeatiesnelheid ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )

$A$  = oppervlakte van het monster ( $\text{cm}^2$ )

$F$  = debiet van gas door de cel ( $\text{ml}/\text{min}$ )

Een overzicht van de relevante parameters van de testmethoden volgens de normen en de vereiste detectiegrens van de analysemethode wordt in tabel 3 gegeven.

Tabel 3: Testmethoden industriechemicaliën.

	EN369	EN374-3	ASTM F739
<b>Testcel</b>			
Blootgesteld oppervlak	4,9 $\text{cm}^2$	20,4 $\text{cm}^2$	20,4 $\text{cm}^2$
Volume monsternamecel	17 ml	ca 100 ml	ca 100 ml
<b>Monstername</b>			
Debiet onder langs monster	520 $\text{ml}/\text{min}$	5x celvolume = 500 $\text{ml}/\text{min}$	50 - 150 $\text{ml}/\text{min}$
<b>Doorbraaktijd</b>			
Permeatiesnelheid	1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$	1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$	0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$
<b>Analyse</b>			
Detectiegrens	10 $\text{ng}/\text{ml}$	40 $\text{ng}/\text{ml}$	10 - 40 $\text{ng}/\text{ml}$

## 2.3 Conclusies

De vereiste detectielimiet om de doorbraakconcentratie continu te volgen is voor de test met industriechemicaliën 10  $\text{ng}/\text{ml}$ , voor de damptest met chemische strijdmiddelen (mosterdgas) 0,14  $\text{ng}/\text{ml}$  en voor de vloeistoftest met chemische strijdmiddelen (mosterdgas) 0,03  $\text{ng}/\text{ml}$ .

### 3 Detectiemethoden

#### 3.1 Inventarisatie

Voor wat betreft de detectie kan een keuze gemaakt worden uit een groot aantal technieken. Omdat we ons beperken tot stoffen die in de gasfase gemeten worden, is een inventarisatie gemaakt van detectoren die worden toegepast bij gaschromatografie. Een korte beschrijving van het detectieprincipe van een aantal detectoren wordt in bijlage B gegeven. In tabel 4 wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van de detectoren [9, 10, 11, 12].

De detectoren kunnen worden verdeeld in twee typen: massastroomgevoelige detectoren en concentratiegevoelige detectoren. Bij massastroomgevoelige detectoren is het signaal afhankelijk van de massa van de verbinding die per tijdseenheid door de detector gaat. Bij een hogere draaggasstroom wordt de detectielimiet lager; het piekoppervlak zal echter niet variëren met de gasstroom. Bij concentratiegevoelige detectoren is het signaal afhankelijk van de concentratie van de verbinding in het draaggas. De detectielimiet van deze detectoren is onafhankelijk van de gasstroom; het piekoppervlak is wel afhankelijk van de gasstroom.

Een universele of niet-selectieve detector geeft een respons op elke verbinding, uitgezonderd het draaggas. Selectieve detectoren geven alleen een respons voor verbindingen met een bepaald element of combinatie van elementen.

Het lineair bereik van de detector is gedefinieerd als de verhouding tussen de bovengrens en de ondergrens van het lineaire werkgebied (het gebied waarbinnen de respons van de detector een lineaire functie is van de monstergrootte (concentratie of massastroom)). Indien dit bereik groot is kan een verbinding betrouwbaar en efficiënt kwantitatief geanalyseerd worden.

De detectielimiet is de laagste concentratie of massastroom die de detector kan detecteren. In de tabel wordt aangegeven of analyse van de chemische strijdmiddelen mosterdgas (HD), soman (GD) en VX met de betreffende detector mogelijk is. Tevens wordt de te verwachten detectielimiet voor de chemische strijdmiddelen HD en GD gegeven. Voor de vlamionisatiedetector (FID) is hierbij gebruikgemaakt van een globale schatting van het aantal effectieve koolstofatomen in de verbinding (bijlage C).

Tabel 4: Overzicht van detectorgegevens.

Detector	Type <sup>1</sup>	Selectiviteit	Lineair bereik	Destructief	Detectielimiet (ng HD/ml) <sup>2</sup>	Detectielimiet (ng GD/ml) <sup>2</sup>	HD	Analyse GD	VX
TCD	c	universeel	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	n	0,4-1 ng/ml	0,4-1	+	+	+
GDB	c	universeel	5·10 <sup>3</sup>	n	20 ng/ml	20	+	+	+
FID	m	koolwaterstoffen	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	j	1-10 pg C/s	0,01	+	+	+
FPD	m	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup> g C/g S	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	j	10 pg S/s	0,2	+	-	+/-
		10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> g C/g P	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>		0,5-1 pg P/s	0,01	+	+	+
ECD	c/m	electrophoren	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	n	0,1 pg/s (lindaan)	3	+	-	-
EICD	m	10 <sup>5</sup> g C/g N	10 <sup>4</sup>	j	1 pg N/s				
		10 <sup>6</sup> g C/g S	10 <sup>4</sup>		1 pg S/s	0,02	+	-	-
		10 <sup>6</sup> g C/g Cl	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>		0,1 pg Cl/s	0,001			
PID	c	universeel	10 <sup>4</sup> -10 <sup>7</sup>	n	1pg - 1 ng/ml	0,001-1	+	+	+
TID	m	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup> g C/g N	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	j	0,4 pg N/s				
		10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> g C/g P	10 <sup>4</sup>		0,2 pg P/s	0,005	-	+	+
AID	m	universeel	10 <sup>4</sup>	j	< 10 ppb V/V	0,07 (10 ppb)	+	+	+
HID	m	universeel	10 <sup>4</sup>	j	< 10 ppb V/V	0,07 (10 ppb)	+	+	+
MS	c	universeel	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	j/n	0,1pg-1ng/ml	circa 0,1	+	+	+
IMS	c	universeel	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	n	5 pg - 1 ng/ml	0,035	+	+	+
AES	m	universeel		j	1 - 120 pg/s	circa 0,01	+	+	+

1 c = concentratiegevoelige detector, m = massastroomgevoelige detector.

2 Detectielimiet geldt voor detector (flow 15 ml/min) zonder voorafgaande scheiding met gaschromatograaf.

3 Gevoeligheid is erg afhankelijk van het aantal halogeenatomen en dient daarom praktisch te worden bepaald.

### 3.2 Selectie

Bij de selectie van de detector zijn de volgende punten in overweging genomen:

- de detectielimiet voor mosterdgas dient maximaal 0,03 ng/ml te zijn (hoofdstuk 2);
- een universele detector heeft de voorkeur; met één detector kan dan een zeer breed gebied van organische stoffen gemeten worden;
- een detector met een groot lineair bereik heeft de voorkeur; dit vereenvoudigt de kalibratie;
- een destructief karakter van de detector heeft de voorkeur omdat, met name bij de chemische strijdmiddelen, dan geen toxische stoffen het systeem verlaten;
- de invloed van water op de respons van de detector; de relatieve vochtigheid bij testen met chemische strijdmiddelen kan 80% zijn;
- de eenvoud voor wat betreft bediening en onderhoud;
- de beschikbaarheid van het systeem en de bekendheid ermee.

Afweging van deze criteria resulteert voor de detectorkeuze in de onderstaande volgorde.

- 1 FID: is een universele detector (koolwaterstoffen) met een groot lineair bereik ( $10^7$ ). De te verwachten detectielimiet voor mosterdgas is 0,03 ng/ml. De bediening en het onderhoud is relatief eenvoudig. Bovendien is deze detector direct beschikbaar voor nader onderzoek.
- 2 FPD: kan als selectieve detector (P, S) voor chemische strijdmiddelen mogelijk een alternatief zijn. De detectielimiet voor mosterdgas (0,2 ng/ml) lijkt onvoldoende. Bovendien is dan voor de industriechemicaliën een universele detector nodig.
- 3 PID: is een universele detector, echter de detectielimieten voor de diverse verbindingen zijn onzeker en dienen geverifieerd te worden. Een groot nadeel bij deze detector is de invloed van water op de respons van de detector; bij aanwezigheid van sporen water neemt de respons sterk af. Bovendien is er weinig ervaring met deze detector.

Op basis hiervan werd een nader experimenteel onderzoek ingesteld naar de geschiktheid van de FID als detector bij de testen met mosterdgas. De toepassing van deze detector voor de testen met industriechemicaliën is geen probleem omdat de vereiste detectielimiet hier aanzienlijk hoger is (10 ng/ml).

## 4 Vlamionisatiedetector

### 4.1 Inleiding

Experimenteel onderzoek werd uitgevoerd om na te gaan of bij gebruik van een vlamionisatiedetector (FID) bij de kledingtesten met chemische strijdmiddelen de detectielimiet van 0,03 ng/ml (30 pg/ml) in de praktijk haalbaar is. Drie verschillende manieren waarop de FID in de opstelling kan worden toegepast zijn onderzocht:

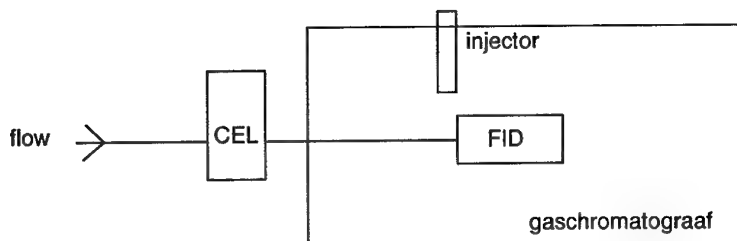
- 1 het monsternamemedium werd direct in de FID geleid;
- 2 het monsternamemedium werd met behulp van een bemonsteringskraan en een sample-loop in de FID gebracht;
- 3 het monsternamemedium werd via een bemonsteringskraan en een sample-loop over een gaschromatografische kolom in de FID geleid.

#### Systeem 1: FID

Vanuit de testcel wordt het monsternamemedium met een bepaald debiet direct naar de FID geleid. Een schematische weergave van dit systeem wordt in figuur 1 gegeven. Er is geen afname in gevoeligheid van de FID als gevolg van het gebruik van een kolom of een bemonsteringskraan. De hoogte van het detectorsignaal is een maat voor de hoeveelheid component in het monsternamemedium.

Enkele nadelen van dit systeem zijn:

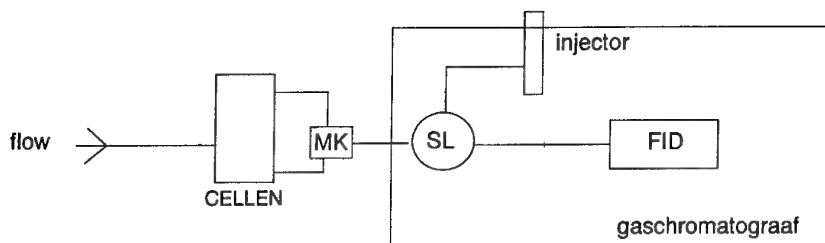
- de totale flow uit de cel is te groot voor de FID;
- alle componenten die in de vlam komen, vormen één compleet signaal;
- er kan slechts één cel direct op één FID worden aangesloten;
- kleine fluctuaties van de flow hebben direct invloed op het FID-signaal.



Figuur 1: Detectiesysteem: FID.

#### Systeem 2: sample loop + FID

In dit systeem wordt een bemonsteringskraan met een sample-loop (1 ml) tussen de testcel en de FID geplaatst. Hierdoor is het mogelijk om meerdere testcellen te bemonsteren. Bovendien worden de fluctuaties in het detectorsignaal ten gevolge van variaties in de flow geëlimineerd. De opstelling is in figuur 2 schematisch weergegeven.

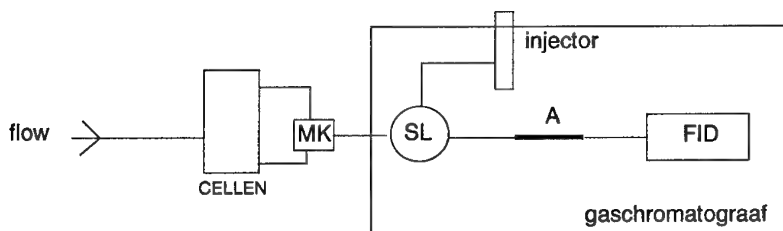


*Figuur 2: Detectiesysteem: FID met bemonsteringskraan (MK) en sample-loop (SL).*

Het leegdrukken van de sample-loop gebeurt via de draaggasflow vanuit de injector van de GC. De FID geeft een blokvormig signaal waarbij de lengte van het vlakke gebied evenredig is met het volume van de sample-loop. De piekhoogte is een maat voor de hoeveelheid component in het monstermedium.

### **Systeem 3: sample-loop + kolom + FID**

Zowel in systeem 1 als 2 is er geen controle op eventuele verontreinigingen uit het monstermateriaal omdat er geen scheiding van componenten plaatsvindt. Door systeem 2 uit te breiden met een korte GC-kolom (circa 10 meter) kan deze controle op de componenten worden bewerkstelligd. De opstelling is afgebeeld in figuur 3. Bij dit systeem is het gemeten piekoppervlak een maat voor de hoeveelheid component.



*Figuur 3: Detectiesysteem: FID met bemonsteringskraan (MK), sample-loop (SL) en kolom (A).*

## 4.2 Opzet experimenten

Om praktische redenen kon het experimenteel onderzoek niet met mosterdgasdamp worden uitgevoerd. Daarom werd aceton als ijkgas gebruikt. De respons van de FID voor een component is afhankelijk van het aantal effectieve koolstofatomen in die component. Dit wordt weergegeven als het ECAN-getal (bijlage C). Van elk der systemen werd de ruis, gevoeligheid en detectielimiet bepaald met aceton-damp. Via de ECAN-waarden werden deze herleid naar HD, GD en VX. De ECAN-waarden van HD, GD en VX werden bepaald aan de hand van de vloeistofijcklijnen van deze stoffen met aceton als referentiecomponent.

De respons van de FID is afhankelijk van de flows van waterstof, lucht en draaggas. Daarom werd de maximale gevoeligheid van de FID bepaald door het optimaliseren van de flow van deze gassen. Een optimum werd gevonden bij de volgende flows: waterstof 33 ml/min, lucht 275 ml/min en draaggas 38 ml/min. De experimenten werden bij deze condities uitgevoerd.

In dit hoofdstuk wordt een samenvatting van de resultaten van het onderzoek gegeven. Een uitvoerige beschrijving van de experimenten en resultaten is vastgelegd in een intern TNO-PML rapport [13].

## 4.3 Gevoeligheid en detectielimiet

De gevoeligheid (S) van de FID wordt omschreven als de respons van de FID per hoeveelheid ingebracht monster.

$$S = \frac{R}{Q} \quad (4)$$

S = gevoeligheid (pA.sec/ng)

R = respons van de FID (pA)

Q = hoeveelheid ingebracht monster (ng/s)

De detectielimiet wordt berekend uit de gevoeligheid en de ruis. De ruis is gedefinieerd als de piek tot piek fluctuatie in het basissignaal. Voor de berekening van de detectielimiet ( $C_D$ ) wordt de volgende formule gebruikt.

$$C_D = \frac{2 \times N}{S} \quad (5)$$

$C_D$  = detectielimiet (ng/s)

N = ruis (pA)

S = gevoeligheid (pA.sec/ng)



De Weight Relative Response Factor ( $f_{2/1}$ ) geeft de massaverhouding weer tussen een te bepalen stof en een referentiestof om eenzelfde FID-respons te veroorzaken:

$$f_{2/1} = \frac{ECAN_1}{ECAN_2} \times \frac{M_2}{M_1} \quad (6)$$

waarin:

$f_{2/1}$  = Weight Relative Response Factor

$ECAN_1$  = effectief aantal koolstofatomen van referentiestof (1)

$ECAN_2$  = effectief aantal koolstofatomen van te bepalen stof (2)

$M_1$  = molmassa van referentiestof (1)

$M_2$  = molmassa van te bepalen stof (2)

De gevoeligheid ( $S_{2/1}$ ) van de FID voor stof 2 ten opzichte van stof 1 wordt uitgedrukt als de reciproque van  $f_{2/1}$ :

$$S_{2/1} = \frac{ECAN_2}{ECAN_1} \times \frac{M_1}{M_2} \quad (7)$$

Als de gevoeligheid van de FID voor koolstof (pA.sec/ng C) wordt gegeven kan de gevoeligheid van de FID voor een bepaalde component worden berekend ten opzichte van koolstof met  $ECAN_1 = 1$  en  $M_1 = 12$ . Een algemeen hanteerbare formule is dan:

$$S_{X/C} = \frac{12 ECAN_X}{M_X} \quad (8)$$

Wanneer de gevoeligheid van de FID per effectief koolstofatoom en de ruis bekend zijn, kan de detectielimiet van een willekeurige stof worden berekend door combinatie van formule (8) en (5).

#### 4.4 Resultaten

De resultaten van de metingen van ruis, gevoeligheid en detectielimiet van aceton voor de drie systemen worden in tabel 5 samengevat.

Tabel 5: Ruis, gevoeligheid en detectielimiet voor aceton.

Systeem	Ruis (pA)	Gevoeligheid (pA.sec/ng aceton)	Detectielimiet (pg aceton/ml)
1	0,25	9	88
2	0,05	7	22
3	0,02	8	8

De hoge ruis van systeem 1 wordt veroorzaakt door een lange fluctuatie in het basissignaal (in de orde van minuten). Omdat continu wordt gemeten, dient de detectielimiet hierop te worden berekend.

De gevoeligheid voor aceton werd met formule (8) omgerekend naar de algemene vorm van gevoeligheid per effectief koolstofatoom. Op basis hiervan werd de detectielimiet berekend. De resultaten worden gegeven in tabel 6.

Tabel 6: Gevoeligheid en detectielimiet voor koolstof.

Systeem	Gevoeligheid (pA.sec/ng C)	Detectielimiet (pg C/sec)	Detectielimiet (pg C/ml)
1	21	24	38
2	16	6	9
3	19	2	3

De verhouding van de gevoeligheid van de chemische strijdmiddelen tot die van aceton werd bepaald met behulp van de vloeistofijklijnen. Met formule (7) werden de ECAN-waarden bepaald ( $ECAN_{\text{aceton}} = 2$ ). In tabel 7 zijn de berekende waarden samengevat.

Tabel 7: ECAN-waarde van HD, GD en VX.

	Mol Gew.	ECAN
HD	158	5
GD	194	9
VX	267	11

Op basis van de ECAN-waarden werd de gevoeligheid van de chemische strijdmiddelen bepaald met formule (8) en de detectielimiet met formule (5). Dit is samengevat in tabel 8.

Tabel 8: Gevoeligheid en detectielimiet voor de chemische strijdmiddelen.

Systeem	CWA	Gevoeligheid (pA.sec/ng CWA)	Detectielimiet (pg CWA/ml)
1	HD	8	101
1	GD	12	67
1	VX	11	72
2	HD	6	27
2	GD	9	18
2	VX	8	21
3	HD	7	10
3	GD	11	6
3	VX	5	13

Met toluen en aceton werd vastgesteld dat de verhouding in gevoeligheid voor gas- en vloeistofijkingen gelijk zijn, mits de GC-condities, voor wat betreft de gasflows, gelijk zijn. Op basis van de gasijklijnen werd voor de verhouding in gevoeligheid van toluen en aceton voor systeem 1, 2 en 3 respectievelijk de

waarde 2,1, 2,1 en 2,2 gevonden. Met behulp van de vloeistofijlijnen werd een waarde van 2,2 gevonden. Deze waarden komen goed overeen met de theoretische waarde die conform formule (7) 2,2 bedraagt. De ECAN-waarden van aceton en toluen zijn respectievelijk 2 en 7. Het molgewicht van aceton en toluen is respectievelijk 58 en 92.

#### 4.5 Conclusies

Van de drie onderzochte systemen voldoet het systeem waarin het monstername-medium direct in de FID wordt geleid niet aan de vereiste detectielimiet voor chemische strijdmiddelen van 30 pg/ml. Dit is het gevolg van een lange ruis in het basissignaal waarmee in de berekening van de detectielimiet rekening gehouden moet worden in verband met de continue meting. Systeem 2 (FID met sample-loop en kraan) en systeem 3 (FID met kolom, sample-loop en kraan) voldoen wel aan deze eis. Het gevolg van het toepassen van één van deze systemen is een semi-continue meting.

Voor de testopstelling verdient het toepassen van systeem 3 als detectiesysteem de voorkeur. Het gebruik van een kolom tussen testcel en detector heeft als voordeel dat eventuele verontreinigingen worden gescheiden van de component.

## 5 Toepassing

### 5.1 Inleiding

Experimenten werden uitgevoerd om de nieuwe detectiemethode (GC-FID) bij de kledingtesten te toetsen. Mosterdgas werd hierbij als teststof gebruikt.

De volgende testen werden uitgevoerd:

- *vloeistof*test met luchtdoorlatend NBC-kledingmateriaal;
- *damp*test met luchtdoorlatend NBC-kledingmateriaal;
- *spotted Disc(SD)*-test met luchtndoorlatend materiaal.

Bij de vloeistof- en damptest werd de gepenetreerde hoeveelheid mosterdgas gelijktijdig bepaald met GC-FID en impingers (huidige methode). De stikstofstroom met het gepenetreerde mosterdgas werd na het verlaten van de testcel in twee stromen gesplitst. Eén stroom werd via de sample-loop naar de GC-FID geleid, waarmee de mosterdgasconcentratie continu gemeten werd. De andere stroom werd naar een impinger met diethylsuccinaat (DES), waarin het mosterdgas werd geabsorbeerd, gevoerd. De impingers werden regelmatig vervangen. Na afloop van de test werd de hoeveelheid mosterdgas in DES gaschromatografisch met behulp van een vlamfotometerdetector bepaald. De testen werden niet geheel volgens de NATO-triptiek uitgevoerd omdat deze opstellingen om praktische redenen niet beschikbaar waren.

De SD-test wordt gebruikt voor het testen van de bescherming van luchtndoorlatende materialen tegen vloeistofbesmetting. De huidige test is een kwalitatieve test waarbij de doorbraaktijd met behulp van verkleuring van detectiepapier visueel wordt gedetecteerd. Met GC-FID werd de doorbraak van mosterdgas kwantitatief bepaald.

De gebruikte apparatuur en de condities waarbij de metingen zijn uitgevoerd worden in bijlage D gegeven. Omdat een nauwkeurige kalibratieprocedure van de GC-FID voor mosterdgas in dampvorm nog in ontwikkeling is, werd een schatting van de kalibratiecurve voor mosterdgas gemaakt op basis van de referentiecomponent aceton. Uit onderzoek is gebleken dat de afwijking hierbij kleiner is dan 10% [13].

Als monsternamemedium werd stikstof uit het TNO-PML-net gebruikt om te voorkomen dat verontreinigingen de analyse met GC-FID storen. Bij blanchometingen uitgevoerd met de GC-FID bleek namelijk het volgende. Indien de vloeistof-test, waarbij het monsternamemedium onderlangs het kledingmateriaal wordt gezogen, wordt uitgevoerd met zaallucht worden verontreinigingen gedetecteerd die de analyse van mosterdgas storen. Met stikstof uit het TNO-PML-net is dit niet het geval. Bij de damptest, waarbij het monsternamemedium door het kledingma-

teriaal gezogen wordt, werden zowel bij gebruik van stikstof als zaallucht geen verontreinigingen met GC-FID gedetecteerd. De verontreinigingen uit de zaallucht worden waarschijnlijk afgevangen in de koollaag van het kledingmateriaal. Daarom gaat ook in deze situatie de voorkeur uit naar stikstof als monsternamemedium.

## **5.2 Vloeistoftest**

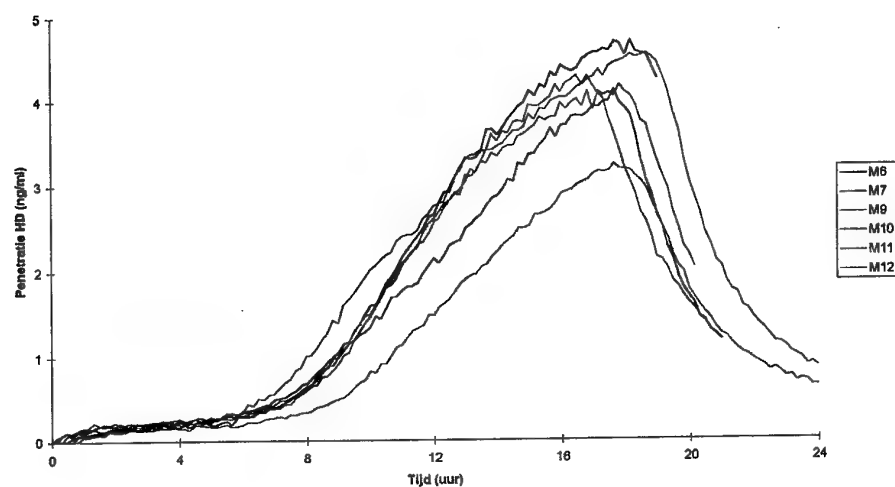
### **5.2.1 Procedure**

Het kledingmateriaal werd op een glazen testcel met een oppervlak van 10 cm<sup>2</sup> gespannen en onder het materiaal werd een PE-folie aangebracht. Het materiaal werd besmet met vier druppels mosterdgas van 4 µl, waarna de testcel werd afgedekt met een glazen deksel. Onder de testcel werd een stikstofstroom geleid van 100 ml/min. Na passeren van de testcel werd de stroom gesplitst in 20 ml/min naar de sample-loop van de GC en 80 ml/min naar de impinger. De testcel was geplaatst in een afgesloten kast bij 30 °C.

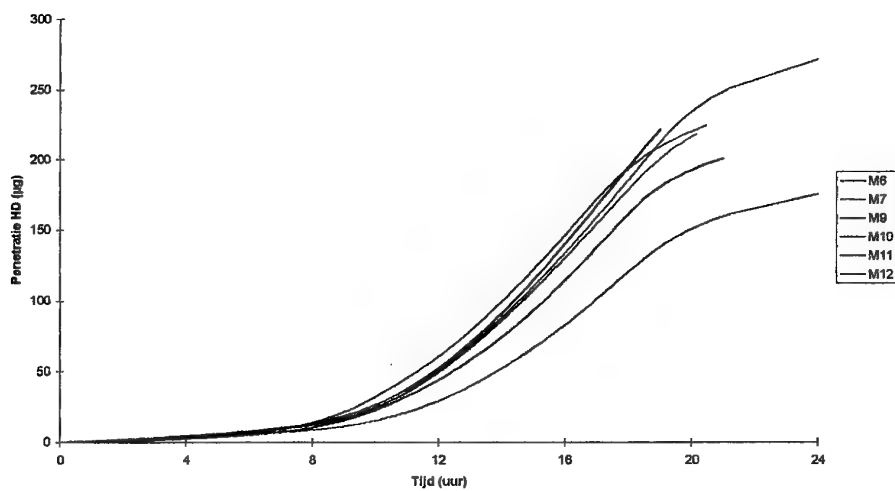
Als testmateriaal werd het Saratogamateriaal HTW296351(LOT 6-183) gebruikt. De metingen werden in zesvoud uitgevoerd (M6- M12).

### **5.2.2 Resultaten**

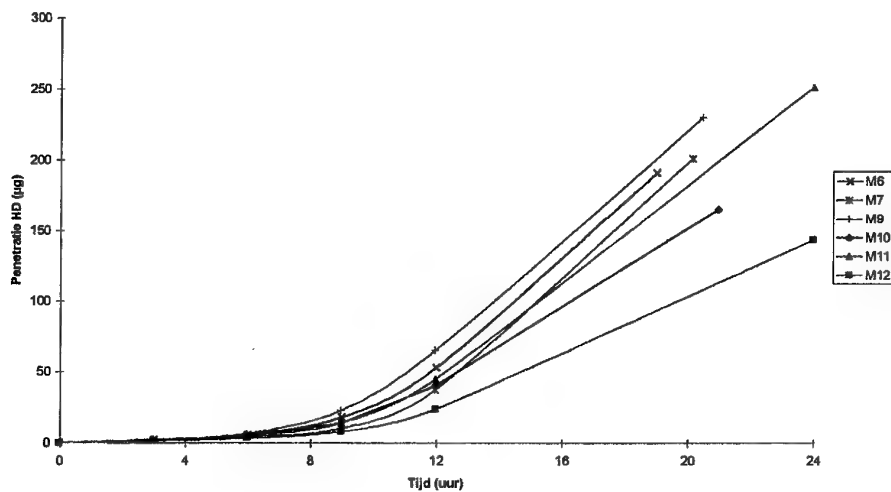
Een overzicht van de resultaten van de metingen wordt in bijlage D gegeven. De penetratiecurve gemeten met GC-FID wordt in figuur 4 getoond. Hieruit blijkt dat de penetratiecurve goed met de tijd gevolgd kan worden. Na ongeveer 40 minuten werd een signaal gedetecteerd dat overeenkomt met circa 0,05 ng/ml (50 pg/ml). De cumulatieve penetratiecurve berekend op basis van de GC-FID metingen wordt in figuur 5 gegeven. De cumulatieve penetratie gemeten met behulp van de impingers wordt in figuur 6 gegeven.



*Figuur 4: Vloeistoftest: penetratie van HD door HTW-materiaal.*



*Figuur 5: Vloeistoftest: cumulatieve penetratie van HD door HTW-materiaal. Metingen uitgevoerd met GC-FID.*



Figuur 6: Vloeistoftest: cumulatieve penetratie van HD door HTW-materiaal. Metingen uitgevoerd met impingers.

Uitgaande van de beschermingseis van 16 µg (4 µg per druppel) werd de doorbraaktijd van mosterdgas berekend voor de diverse monsters. Deze zijn in tabel 9 gegeven. Op basis van de *t*-test en een betrouwbaarheidsniveau van 95% kon geen significant verschil worden aangetoond tussen de doorbraaktijd gemeten met GC-FID en met impingers.

Tabel 9: Doorbraaktijden HD door HTW296351-materiaal.

Monster	GC/FID Doorbraaktijd (min)	Impingers Doorbraaktijd (min)
M 6	517	530
M 7	530	590
M 9	500	487
M 10	543	557
M 11	517	557
M 12	610	650
Gemiddelde	536	561
Standaarddeviatie	39	55

### 5.3 Damptest

#### 5.3.1 Procedure

De damptesten werden uitgevoerd in de Finabel-opstelling [1]. Het testmateriaal werd op een glazen testcel met een oppervlak van  $1,7 \text{ cm}^2$  gespannen. Een stikstofstroom met mosterdgas ( $20 \text{ mg HD/m}^3$ ) werd met een snelheid van  $5 \text{ m/s}$  tegen het kledingmateriaal geblazen. Door het materiaal werd een stikstofstroom gezogen. De grootte hiervan was afhankelijk van de luchtweerstand van het materiaal. Na passeren van het materiaal werd de stikstofstroom naar de detector geleid. De metingen werden uitgevoerd bij kamertemperatuur (circa  $20^\circ\text{C}$ ).

Als testmaterialen werden twee Saratogamaterialen gebruikt: BWB3 (TNO-PML nr. 950530.03b2.2) en USM (45-80 new).

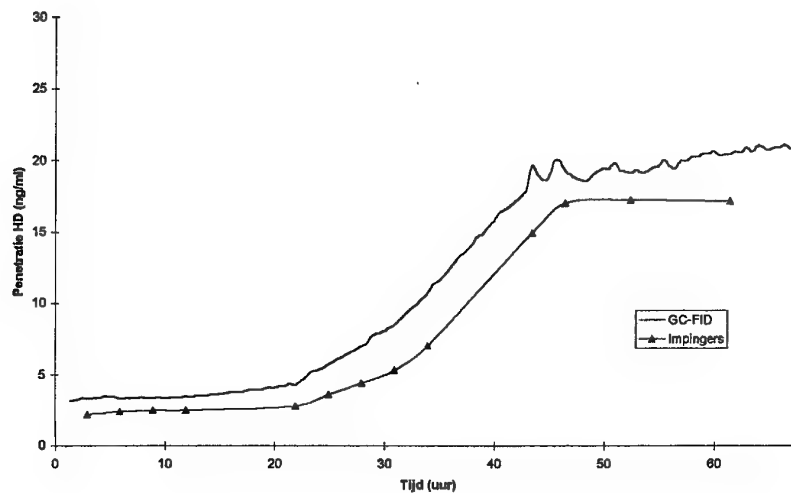
De doorzuigsnelheid door het BWB3-monster bedroeg  $29,4 \text{ l/uur}$ . Deze stroom werd gesplitst in  $28,2 \text{ l/uur}$  door de impinger en  $1,2 \text{ l/uur}$  door de sample-loop van de GC. Van dit materiaal werd de volledige doorbraakcurve van mosterdgas gemeten.

De doorzuigsnelheid door het USM-monster bedroeg  $4,2 \text{ l/uur}$ . Deze stroom werd gesplitst in  $3,0 \text{ l/uur}$  door de impinger en  $1,2 \text{ l/uur}$  door de sample-loop van de GC. Van dit materiaal werd de doorbraakconcentratie gedurende 24 uur gevolgd.

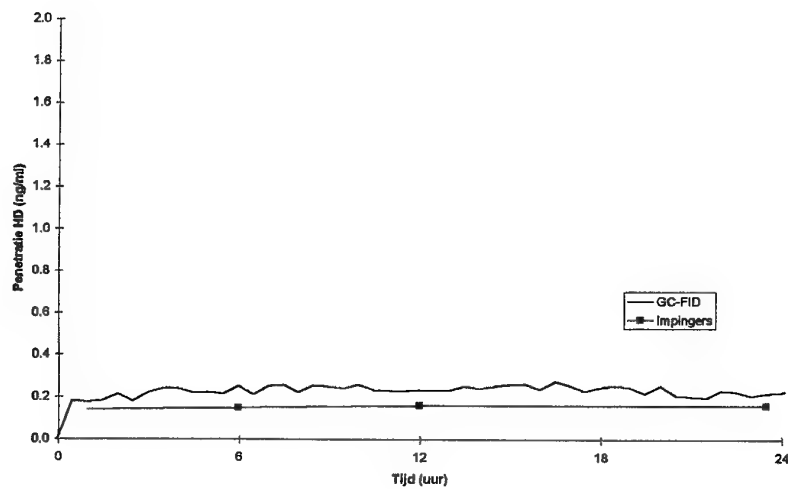
#### 5.3.2 Resultaten

Een overzicht van de resultaten wordt in bijlage D gegeven. Figuur 7 en figuur 8 tonen de doorbraakcurven van respectievelijk BWB3 en USM. Met GC-FID kan de doorbraakcurve van het BWB3-materiaal goed gevolgd worden. Dit materiaal heeft een hoge initiële concentratie (circa  $4 \text{ ng/ml}$ ). Ook de lage initiële concentratie bij het USM-materiaal ( $0,15 \text{ ng/ml}$ ) kan goed worden gedetecteerd. Na circa 15 minuten kon een signaal van mosterdgas worden gemeten.





Figuur 7: Damptest met BWB3-materiaal.



Figuur 8: Damptest met USM-materiaal.

## 5.4 Spotted Disc-test

### 5.4.1 Procedure

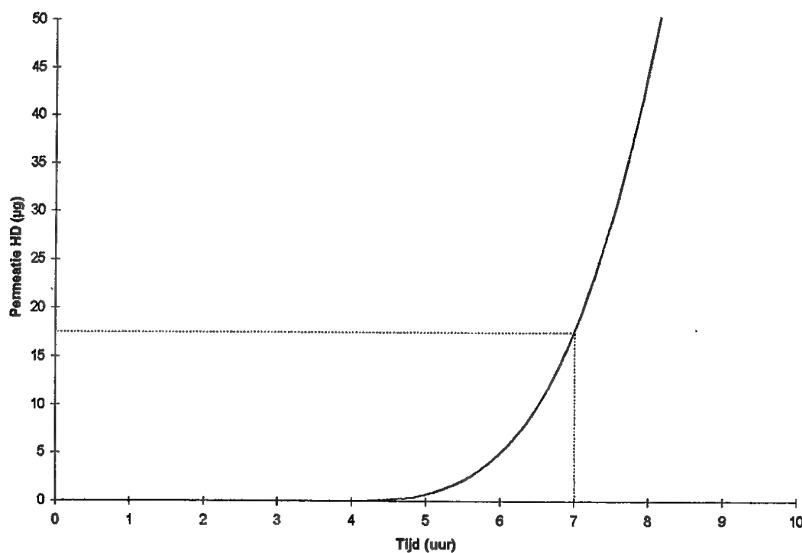
Bij de SD-test wordt het testmateriaal, besmet met een druppel mosterdgas van 50 µl, op een detectiepapier in een petrischaaltje gelegd. Het detectiepapier verkleurt bij blootstelling aan mosterdgas en hierdoor wordt de doorbraak van mosterdgas visueel zichtbaar. De doorbraaktijd wordt bepaald door de onderkant van het detectiepapier te bekijken met behulp van een spiegel [1].

Voor de metingen met GC-FID werd het testmateriaal in een standaardvloeistofcel (paragraaf 5.2.1) gespannen. Het materiaal werd besmet met een druppel mosterdgas van circa 50 µl. Onderlangs het materiaal werd stikstof geleid en dit werd naar de GC-FID gevoerd. De test werd uitgevoerd in een afgesloten kast bij 36 °C.

Als testmateriaal werd butylrubber, dikte 0,55 mm (TNO-PML-code 961004.01, butyl handschoen) gebruikt.

### 5.4.2 Resultaten

De cumulatieve permeatiecurve wordt in figuur 9 gegeven. De doorbraakcurve van mosterdgas door lucht-impermeabele materialen blijkt met GC-FID goed te volgen. Met behulp van het detectiepapier werd na circa 7 uur een doorbraak van mosterdgas gedetecteerd. Volgens de gemeten doorbraakcurve is de gepermeëerde hoeveelheid mosterdgas op dit tijdstip 15-20 µg. Eerder werd aangenomen dat de detectielimiet van de SD-test 0,1 µg HD bedraagt [1]. Deze blijkt dus aanzienlijk hoger te zijn.



Figuur 9: Permeatie van HD door butylrubber; metingen uitgevoerd met GC-FID.

## 5.5 Conclusies

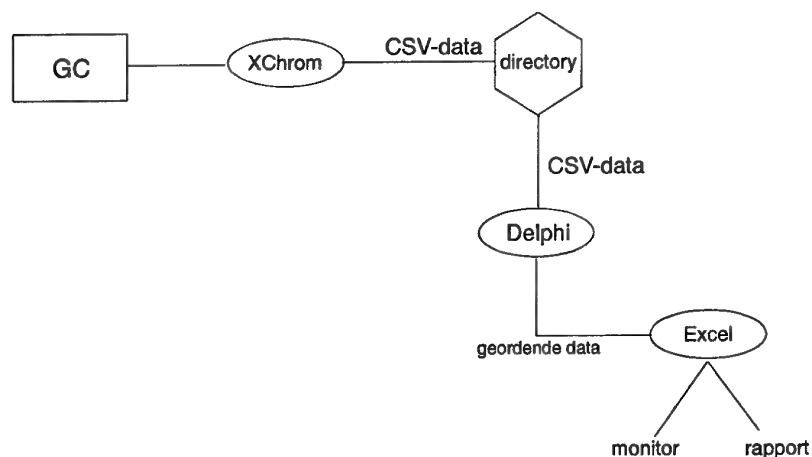
De vlamionisatiedetector in combinatie met gaschromatografie (GC-FID) kan worden gebruikt voor de detectie van mosterdgas bij de vloeistof- en damptesten. De resultaten van de testen, uitgevoerd met GC-FID, vertonen goede overeenkomsten met de huidige testen die worden uitgevoerd met impingers. Met GC-FID als detectiemethode is het mogelijk de kwalitatieve SD-test voor lucht-impermeabele materialen te vervangen door een kwantitatieve test.

## 6 Automatisering

Door gebruik te maken van GC-FID is het mogelijk de doorbraakconcentraties van chemische strijdmiddelen on-line te registreren en de testprocedure te automatiseren. Ten aanzien van de automatisering van de diverse opstellingen zijn de eisen geïnventariseerd en getoetst aan de mogelijkheden van diverse softwarepakketten (Bijlage E). Op basis hiervan werd gekozen voor de volgende opzet:

- XChrom voor het meten, integreren en exporteren van de data;
- Delphi voor het ordenen van de data en het verzenden naar Excel met Dynamic Data Exchange (DDE);
- Excel voor de gegevensverwerking, de berekeningen en de doorbraakcurves.

Het proces wordt schematisch weergegeven in figuur 10.



Figuur 10: Schematische weergave van dataverwerking.

De volgende stappen kunnen worden onderscheiden.

- 1 XChrom neemt de chromatogrammen op gedurende de test. Een chromatogram bestaat uit een schakelpiek en een componentpiek (mosterdgas), behorend bij een testcel op een bepaald tijdstip.
- 2 Elk chromatogram wordt, nadat het is opgenomen, geïntegreerd en de piek van mosterdgas wordt benoemd. Het resultaat wordt als CSV-file in een directory geplaatst.
- 3 Met behulp van een applicatie in Delphi wordt de directory na bepaalde tijdsintervallen gecontroleerd op nieuwe resultaatfiles. Zodra er een nieuwe resultaatfile aanwezig is, worden de gegevens uit de CSV-file geordend en door Delphi, volgens DDE-communicatie, naar Excel verzonden.
- 4 Excel vertoont op de monitor de testgegevens, die steeds worden bijgewerkt en de doorbraakcurve, die dus tijdens de test 'groeit'.
- 5 Met behulp van Excel wordt de rapportage van de testresultaten uitgewerkt.

In de rapportage worden naast de monster- en testgegevens ook de instellingen van Mass Flow Controllers en de meetwaarden van temperatuur en relatieve vochtigheid afgedrukt. In eerste instantie zal deze invoer handmatig gebeuren, later kan deze invoer van data eveneens worden geautomatiseerd.

Het ontwikkelde detectiesysteem zal in eerste instantie wordt geïmplementeerd bij de vernieuwde dampopstelling waarvan de constructie in een vergevorderd stadium is [14]. In deze opstelling kunnen twaalf testcellen tegelijkertijd worden gemeten. Op wat langere termijn zal de methode ook worden toegepast bij de andere testen. Omdat het principe van de metingen gelijk is, zijn hiervoor slechts kleine aanpassingen nodig.

Voor de automatisering van de permeatietesten van industriechemicaliën met geleidbaarheidsmeting is het gebruik van XChrom niet nodig. De gegevensuitwisseling kan dan het beste via Labview verlopen.

## 7 Conclusies

Een detectiesysteem, op basis van vlamionisatie in combinatie met gaschromatografie, is ontwikkeld om de doorbraak van chemicaliën door kledingmaterialen 'on line' te detecteren. Het systeem voldoet aan de vereiste detectielimiet van de verschillende kledingtesten.

De methode werd toegepast bij de vloeistof- en damptest met mosterdgas. Vergelijking met de huidige detectiemethode, waarbij monsternamen en analyse handmatig worden uitgevoerd, vertoonde een goede overeenkomst. De methode kan ook worden toegepast voor doorbraakmetingen van toxische industriechemicaliën door beschermende kledingmaterialen. Tevens is het mogelijk om met behulp van deze detectiemethode de kwalitatieve Spotted Disc-test te vervangen door een kwantitatieve test.

Keuzes zijn gemaakt ten aanzien van de hardware en software voor meting, sturing en dataverwerking van een geautomatiseerd meetsysteem. Op basis hiervan kan de automatisering van de kledingtesten worden uitgevoerd, waardoor de reproduceerbaarheid van de testen en de efficiëntie van de uitvoering van de testen kan worden verhoogd.

Het ontwikkelde detectiesysteem zal worden geïmplementeerd bij de vernieuwde dampopstelling waarvan de constructie in een vergevorderd stadium is. Op wat langere termijn zal de methode ook worden toegepast bij de andere kledingtesten.

## 8 Referenties

- 1 Oudmayer, H.F.G. and Wittgen, P.P.M.M.,  
Laboratory evaluation methods for NBC and chemical protective clothing,  
TNO report PML 1991-82 (1991).
- 2 NATO NBC protective clothing triptych,  
AC/225 (Panel VII)/D101 (Revised), 1995.
- 3 ASTM F739 (1996),  
Standard test method for resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases under conditions of continuous contact.
- 4 EN 369 (1993),  
Protective clothing. Protection against liquid chemicals,  
Test method: Resistance of materials to permeation by liquids.
- 5 EN 374-3 (1994),  
Protective gloves against chemicals and micro-organisms,  
Part 3: Determination of resistance to permeation by chemicals.
- 6 ASTM F1001 (1989),  
Standard guide for selection of chemicals to evaluate protective clothing materials.
- 7 Eenennaam, R.J. van en Kaaijk, J.,  
Permeatietesten volgens EN-369: ijkprocedure,  
invloed van temperatuur en meting van niet-vluchtige stoffen,  
TNO-rapport PML 1996-IN30.
- 8 Houwelingen, T. van en Kaaijk, J.,  
Geleidbaarheidsmeting bij permeatietesten,  
TNO-rapport PML 1996-IN31.
- 9 Guiochon, G. and Guillemin, C.L.,  
Quantitative Gas Chromatography,  
Journal of Chromatography Library, vol. 42, Elsevier, Amsterdam (1988).
- 10 Ewing, G.W. (Ed.),  
Analytical Instrumentation Handbook,  
M. Dekker, inc., New York (1990).

- 11 Eiceman, G.A. et al.,  
Ion mobility spectrometry for continuous on-site monitoring of nicotine vapors  
in air during the manufacturing of transdermal systems,  
Journal of Hazardous Materials 43 (1995) 13-30.
- 12 Hudak, G.J. et al.,  
Performance of a gas chromatographic-atomic emission detector system in a  
mobile analytical laboratory,  
Journal of Hazardous Materials 43 (1995) 155-167.
- 13 Eenennaam, R.J. van en Swieten, S.C. van,  
Automatisering van kledingtesten: toepasbaarheid van de vlamionisatie-  
detector,  
TNO-rapport PML 1996-IN29 (1996).
- 14 Kaaijk, J.; Leeuw, M.W.; Oudmayer, H.F.G.; Swieten, S.C. van en  
Woudenberg, G.J.,  
Ontwikkeling damptest ter bepaling bescherming NBC-kleding tegen chemi-  
sche strijdmiddelen,  
TNO-rapport PML 1996-IN27 (1996).



## 9 Ondertekening



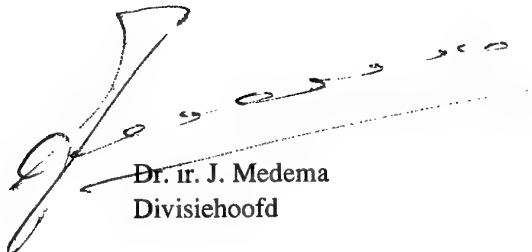
Ir. J. Kaaijk  
Projectleider/Auteur



R.J. van Eenennaam  
Auteur



S.C. van Swieten  
Auteur



Dr. ir. J. Medema  
Divisiehoofd

## Bijlage A     ASTM-lijst met industriechemicaliën

Tabel A.1:    ASTM-lijst met industriechemicaliën.

Verbinding	Omschrijving	Formule	FID <sup>1</sup>	GBH <sup>2</sup>	Dampspanning (mbar bij 20 °C)	Oplosbaarheid water (gew%)
<b>Vloeistoffen</b>						
Dichloormethaan	chloorhoudend alkaan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	x		470	2
Zwavelkoolstof	zwavelhoudend koolstof	CS <sub>2</sub>	x		400	0,2
Diethylamine	amine	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	x		250	volledig
Aceton	keton, veel gebruikt	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	x		233	volledig
Tetrahydrofuran	cyclische ether	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	x		200	volledig
n-Hexaan	verzadigd koolwaterstof	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	x		160	niet
Methanol	primair alcohol	CH <sub>4</sub> O	x		127	volledig
Acetonitril	nitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	x		97	volledig
Ethylacetaat	ester	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	x		97	8,5
Tolueen	aromaat	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	x		29	niet
Tetrachloorethyleen	chloorhoudend alkeen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	x		18	0,015
Dimethylformamide	amide	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	x		4	volledig
Nitrobenzeen	nitro-verbinding	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	x		0,2	0,2
Natriumhydroxide (50%)	anorganische base	NaOH		x		111
Zwavelzuur (93%)	anorganisch zuur	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		x		volledig
<b>Gassen</b>						
Waterstofchloride	anorganisch zuur - gas	HCl		x	42000	volledig
Methylchloride	chloorhoudend koolw. - gas	CH <sub>3</sub> Cl	x		5000	slecht, 0,9
Ethyleenoxide	heterocyclisch ether - gas	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	x		1500	goed
Chloor	zuur gas, veel gebruikt	Cl <sub>2</sub>		x	6800	0,7
Ammonia	basisch gas, veel gebruikt	NH <sub>3</sub>		x	8500	53
1,3-Butadieen	onverz. koolwaterstof - gas	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	x		2450	niet

1 FID = vlamionisatiedetector.

2 GBH = geleidbaarheidmeting.

## Bijlage B      Detectoren

### **TCD (Thermal Conductivity Detector)**

De detector is gebaseerd op een verandering van de thermische geleiding van gassen als gevolg van de samenstelling. Meestal wordt een gas met een hoge thermische geleiding, zoals waterstof of helium, gebruikt als mobiele fase. Wanneer organische stoffen in de mobiele fase aanwezig zijn neemt de thermische geleiding af, waardoor de temperatuur van twee verwarmde weerstanden toeneemt. Hierdoor raakt een Wheatstone-brug, waar de weerstanden in opgenomen zijn, uit balans. De brugpotentiaal is een maat voor de concentratie van een stof in het draaggas.

### **GDB (Gas Density Balance)**

De detector meet het verschil in dichtheid van het zuivere draaggas en het effluent van de kolom. Het is de enige detector waarbij de relatieve responsfactoren van twee verbindingen exact berekend kunnen worden.

### **FID (Flame Ionisation Detector)**

De detector is gebaseerd op de vorming van ionen bij de oxidatie (verbranding) van organische stoffen in een zuurstofrijke waterstofvlam. Deze ionen worden ingevangen en de stroom wordt gemeten. De verbranding van waterstof geeft erg weinig ionen waardoor de waterstofvlam een lage achtergrondstroom met weinig ruis heeft. Bijna alle organische stoffen kunnen gemeten worden.

### **FPD (Flame Photometer Detector)**

De detector is gebaseerd op de emissie van fotonen bij de oxidatie (verbranding) van organozwavel- en organofosforverbindingen. De lichtintensiteit wordt gemeten met een fotomultiplicatorbuis. Door middel van twee filters is een selectieve detectie van fosfor- of zwavelverbindingen mogelijk. De respons van de detector is lineair voor fosfor en kwadratisch voor zwavel.

### **ECD (Electron Capture Detector)**

Elektronen van een radioactieve bron worden gebruikt om het draaggas te ioniseren, waardoor laag-energetische elektronen in de detector gevormd worden. Verbindingen met een grote elektronenaffiniteit (halogeenverbindingen, geconjugeerde moleculen) kunnen deze elektronen invangen onder de vorming van negatieve ionen. Deze ionen zijn minder mobiel en reageren veel sneller met positieve ionen dan elektronen. De ladingdragers in de detector worden periodiek verzameld. De hierbij gemeten stroom neemt af bij een toenemende concentratie van de verbinding.

**ELCD (Electrolytic Conductivity Detector)**

Bij deze detector wordt de verbinding in een overmaat zuurstof verbrand. De verbrandingsgassen worden geëxtraheerd met water en de geleidbaarheid van de oplossing wordt continu gemeten. De detector geeft een respons voor halogenen, stikstof en zwavel.

**PID (Photo Ionisation Detector)**

Een bestraling met hoog-energetische ver-UV-fotonen wordt gebruikt om verbindingen in het draaggas te ioniseren. Hierbij wordt een elektron afgesplitst. De ionisatiepotentiaal van de component moet lager zijn dan de energie van het foton. Het basissignaal is zeer stabiel omdat geen vlam nodig is. De respons neemt sterk af met sporen water in het draaggas. Door veroudering van de lamp neemt de intensiteit en daarmee de gevoeligheid af.

**TID (ThermoIonic Detector)**

Een pellet van een alkalizout in een waterstofvlam versterkt de ionisatie. De respons neemt toe voor verbindingen met fosfor, stikstof, zwavel en halogenen.

**AID (Argon Ionisation Detector)**

Het detectieprincipe berust op de reactie van organische stoffen met metastabiele argonatomen waardoor deze stoffen ioniseren. De hierbij vrijkomende elektronen worden gemeten. De metastabiele argonatomen worden verkregen door bestraling van het argongas met  $\beta$ -straling. Verbindingen met een grotere ionisatiepotentiaal dan de excitatiepotentiaal van argon kunnen niet bepaald worden.

**HID (Helium Ionisation Detector)**

Het principe is identiek aan de AID. Omdat metastabiël helium een hogere energie heeft dan de ionisatiepotentiaal van alle moleculen, behalve helium en neon, kunnen alle stoffen bepaald worden.

**MS (Mass Spectrometry)**

Bij deze techniek wordt een verbinding geïoniseerd waarbij fragmentatie en samsmelting optreedt. Vervolgens worden de gevormde ionen, gescheiden op massa, gedetecteerd. Het zo verkregen massaspectrum is uniek voor een stof. De intensiteit kan gebruikt worden voor kwantitatieve analyse. Meestal wordt de techniek echter toegepast voor identificatie van onbekende verbindingen.

**IMS (Ion Mobility Spectrometry)**

Organische verbindingen worden bij normale druk door APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) reacties geïoniseerd.  $^{63}\text{Ni}$  wordt hierbij als radioactieve bron gebruikt. De gevormde ionen bewegen ten gevolge van een aangelegde spanningsgradiënt door lucht naar de detectorplaat. De snelheid waarmee dit gebeurt is afhankelijk van de 'size-to-charge' verhouding. Het ion mobility spectrum kan gebruikt worden voor identificatie van de stoffen en de intensiteit voor

kwantitatieve analyse. Bij verhoging van de concentratie treedt echter een verschuiving van het spectrum op.

#### **AES (Atomair Emission Spectrometry)**

Met behulp van een microgolfgenerator wordt plaatselijk zoveel energie aan een stroom helium toegevoerd dat een plasma ontstaat met een temperatuur van 4420-5720 °K. Organische stoffen worden in het plasma volledig geatomiseerd, waarbij de atomen in een aangeslagen toestand terechtkomen. Bij de overgang naar een lagere energietoestand wordt elektromagnetische straling uitgezonden. Het spectrum hiervan is elementspecifiek. De intensiteit is een maat voor de concentratie. Met deze methode kunnen elementen als C, H, N, O, S en halogenen simultaan gemeten worden.

## Bijlage C      Berekening FID-respons op basis van het aantal effectieve koolstofatomen

De respons van de FID voor een component is afhankelijk van het aantal effectieve koolstofatomen in die component. Dit wordt weergegeven als het ECAN-getal (effective carbon atom number). Tabel C.1 geeft een overzicht van de bijdrage van enkele atomen aan het ECAN in relatie tot de structuur van stoffen [1].

Tabel C.1: Bijdrage per binding aan ECAN.

Atoom	Type	Bijdrage aan ECAN
C	alifatisch	1
C	aromatisch	1
C	dubbele binding	0,95
C	drievoudige binding	1,30
C	carbonyl	0
C	nitril	0,30
O	ether	-1
O	primaïr alcohol	-0,60
O	secundair alcohol	-0,75
O	tert. alcohol & esters	-0,25
Cl	2 of meer aan C-C	-0,12 (elk)
Cl	aan C=C	0,05
N	amine	idem als alcoholen

Met behulp van deze tabel is vooraf een indicatie te geven van de relatieve gevoeligheid van de FID voor een bepaalde component en kan een benadering van de detectielimiet voor de desbetreffende stof worden gegeven. Ook bestaat de mogelijkheid hieruit ijklijnen te berekenen, gebaseerd op een referentiecomponent.

Voorbeeld: de ECAN van aceton ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) is gelijk aan 2 [2 alifatische C-atomen (=2) en 1 C-carbonyl (=0)] en die van toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) is gelijk aan 7 [6 aromatische C-atomen (=6) en 1 alifatisch C-atoom (=1)].

- 1 Guiochon, G. and Guillemin, C.L.,  
Quantitative Gas Chromatography,  
Journal of Chromatography Library, vol. 42, Elsevier, Amsterdam (1988).

## Bijlage D      Vergelijkende experimenten

### D.1      Analyse en apparatuur

Tabel D.1:    Apparatuur en meetcondities.

<b>Gaschromatograaf:</b>	
Merk	Packard
Type	437A
Groepsnummer HR	GC 8
Bijzonderheden	Uitgerust met 6-poortskraan met sample-loop van 1 ml, monstername elke 15 min.
<b>Condities</b>	
- kolomtemperatuur	100 °C
- draaggasflow	circa 38 ml/min
- kolom	circa 10 meter CPwax-52 CB (0,53 mm ID)
- retentietijd HD	1,17 min.
- kolomflow	38 ml/min
- H <sub>2</sub> -flow	33 ml/min
- luchtflow	275 ml/min
<b>Integrator</b>	
Merk	Spectra Physics
Type	DP 700
<b>Impingers</b>	
Absorptievloeistof	Diethylsuccinaat (DES)
Volume	1,0 ml
Bijzonderheden	Gebruik van carrousel, waarmee op ingestelde tijdstippen het wasflesje met DES vervangen wordt
Analyse	GC-FPD volgens WVS Q-212-W014 (groepsnummer GC: 3, standaard HD-instellingen)

### D.2      Kalibratieprocedure

De kalibratieprocedure voor HD in dampfase is nog in een onderzoeksstadium. Er zijn hiervoor verschillende opties die nader worden onderzocht. Hierdoor kan de gaschromatograaf nog niet nauwkeurig worden gekalibreerd met verschillende concentraties HD-damp.

De respons van de FID is een maat voor de hoeveelheid component die in de vlam wordt gebracht. Dit wordt grafisch weergegeven in een kalibratielij, waarin het verkregen detectorsignaal als functie van de concentratie van de component wordt uitgezet. De richtingscoëfficiënt (RC) van de kalibratielij geeft de verandering in

signaal weer ten gevolge van de verandering van concentratie en geeft zo de gevoeligheid van de detector aan.

De respons van de FID voor een component is afhankelijk van het aantal effectieve koolstofatomen in die component. Dit wordt weergegeven als het ECAN-getal (effective carbon atom number). Met behulp van het ECAN bestaat de mogelijkheid kalibratielijnen voor een bepaalde component te berekenen, gebaseerd op een referentiecomponent. Deze procedure blijkt betrouwbaar en is beschreven in een intern TNO-PML rapport [1]. De geschatte afwijking van de kalibratielijne ligt binnen de 10%.

Voor de kalibratie van de GC-FID ten behoeve van HD is gebruikgemaakt van aceton als referentiecomponent. Aceton heeft een ECAN-waarde van 2. Voor HD bedraagt de ECAN-waarde 5.

Voor het omrekenen van de kalibratielijne van aceton naar HD is gebruikgemaakt van de volgende formule:

$$\frac{RC_{HD}}{RC_{AC}} = \frac{ECAN_{HD}}{ECAN_{AC}} \times \frac{M_{AC}}{M_{HD}}$$

Waarin:

RC = richtingscoëfficiënt van de kalibratielijne

ECAN<sub>HD</sub> = 5

ECAN<sub>AC</sub> = 2

M<sub>AC</sub> = 58 (molmassa aceton)

M<sub>HD</sub> = 158 (molmassa HD)

De gebruikte kalibratielijne van aceton heeft een RC van 20580. De berekende RC voor de kalibratielijne van HD is gelijk aan 18887. Deze waarde is gedurende de experimenten gebruikt om piekoppervlak naar concentratie HD om te rekenen.

- 1 Eenennaam, R.J. van en Swieten, S.C. van,  
Automatisering van kledingtesten: toepasbaarheid van de vlamionisatie-  
detector,  
TNO-rapport PML 1996-IN29 (1996).



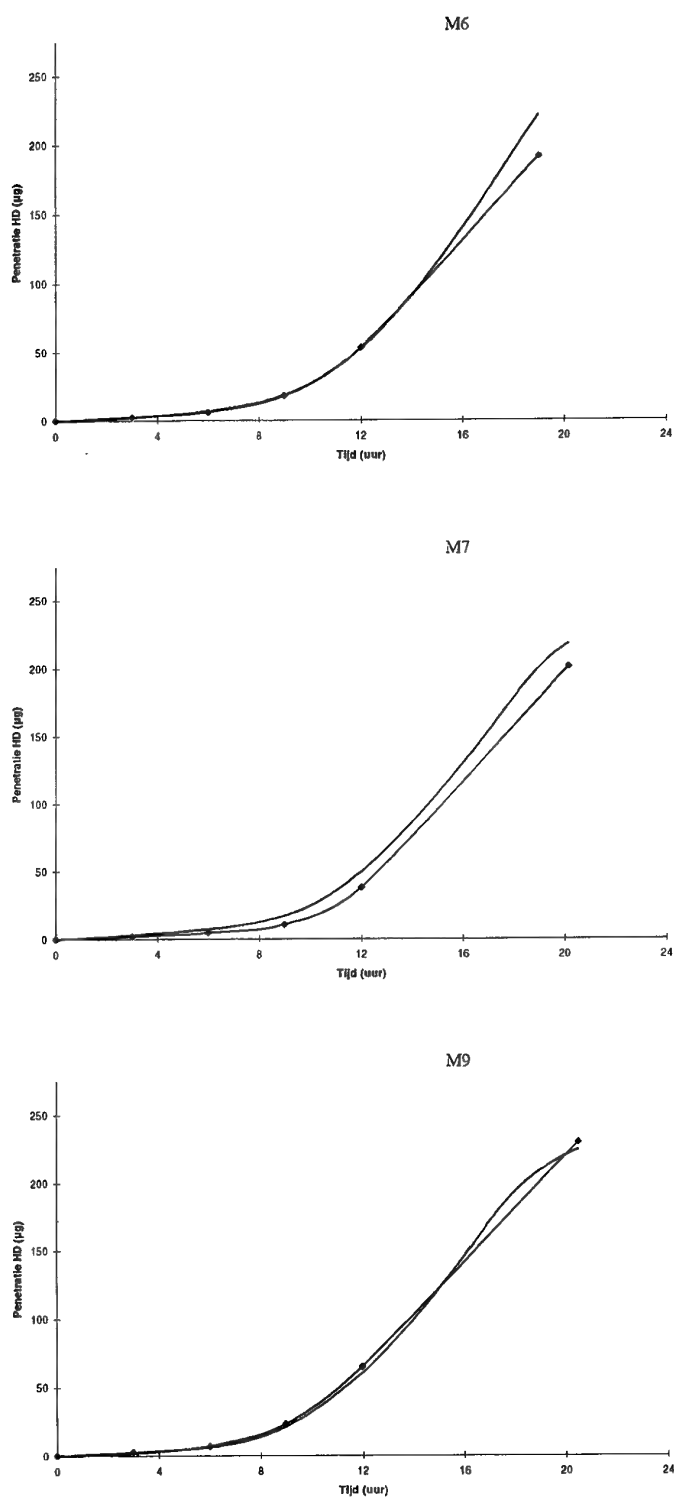
## D.3 Resultaten

### D.3.1 Vloeistoftest

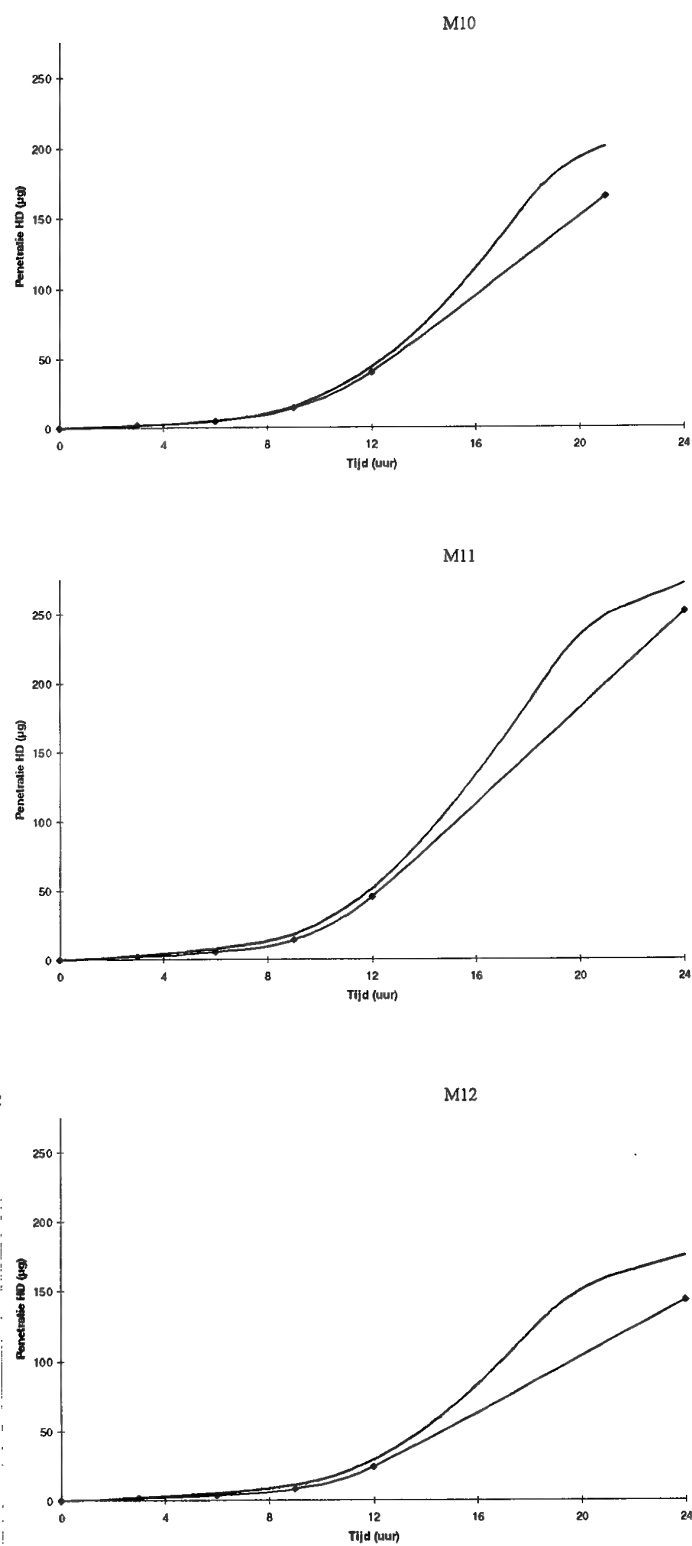
Tabel D.2: Vloeistoftest, materiaal HTW 296351, monsters M6 - M12).  
Metingen met GC-FID<sup>1</sup> en impinger (IMP).

Tijd (uur)	Cumulatieve penetratie (µg)						Gem.	Stdev.
	M6	M7	M9	M10	M11	M12		
<b>GC-FID</b>								
3	2	3	2	2	3	2	2,3	0,5
6	7	7	6	5	8	5	6,3	1,2
9	18	17	21	15	18	11	17	3,4
12	52	49	60	44	51	29	48	10
24					271	175	223	68
<b>IMP</b>								
3	2,3	1,8	2,5	1,9	2,1	1,5	2,0	0,4
6	5,9	4,3	6,6	4,6	5,5	3,5	5,7	1,1
9	18	10	23	14	14	8,0	15	5,4
12	53	37	65	40	45	24	44	14
24					251	143	197	76

<sup>1</sup> Van de GC-FID metingen is een selectie gemaakt van de meetpunten die overeenkomen met de tijdstippen van de impinger.



Figuur D.1: Vloeistofstest.  
Materiaal: HTW 296351, monsters M6-M12.  
Metingen met GC-FID (blauw) en impingers (rood).

*Figuur D.1: Vervolg.*

### D.3.2 Damptest

*Tabel D.3: Damptest, materiaal BWB3.  
Metingen met GC-FID<sup>1</sup> en impinger (IMP).*

Tijd (uur)	Concentratie (ng HD/ml)		Cumulatieve penetratie (µg HD)	
	GC-FID	IMP	GC-FID	IMP
3	3,3	2,2	291	194
6	3,3	2,4	582	406
9	3,3	2,5	873	627
12	3,5	2,5	1182	848
22	4,3	2,8	2446	1671
25	5,7	3,6	2949	1990
28	7,0	4,4	3566	2378
31	8,5	5,3	4316	2845
34	10,7	7,0	5260	3462
43,5	19,6	14,9	10734	7624
46,5	19,3	17,2	12436	9141
52,5	19,1	17,2	15805	12175
61,5	20,4	17,1	21247	16700

*Tabel D.4 Damptest, materiaal USM.  
Metingen met GC-FID<sup>1</sup> en impinger (IMP).*

Tijd (uur)	Concentratie (ng HD/ml)		Cumulatieve penetratie (µg HD)	
	GC-FID	IMP	GC-FID	IMP
1	0,17		0,7	
2	0,22		1,6	
3	0,22		2,5	
4	0,24		3,5	
5	0,22		4,4	
6	0,25	0,15	5,5	3,8
7	0,25		6,6	
8	0,22		7,5	
9	0,25		8,6	
10	0,26		9,7	
11	0,23		10,7	
12	0,23	0,16	11,7	7,8
24	0,22	0,16	22,8	15,9

<sup>1</sup> Van de GC-FID metingen is een selectie gemaakt van de meetpunten die overeenkomen met de tijdstippen van de impinger.

## Bijlage E      Automatisering

### E.1      Wensen en mogelijkheden

Ten aanzien van de automatisering van de diverse testopstellingen met GC/FID als detectietechniek zijn de eisen en wensen geïnventariseerd en getoetst aan de mogelijkheden van een aantal softwarepakketten. Hierbij is uitgegaan van het gebruik van een GC/FID, uitgerust met sample-kranen en met de mogelijkheid om deze sample-kranen aan te sturen. In tabel E.1 zijn de eisen met betrekking tot de automatisering van de diverse testen gegeven.

Tabel E.1:    *Eisen met betrekking tot automatisering testen.*

Acties	Testmethode <sup>1</sup>		
	I	II	III
Aansturing sample-kranen	+	+	+
Meting blootstellingsconcentratie met behulp van GC/FID	+	-	-
Meting doorbraakconcentratie met behulp van GC/FID	+	+	+
Detectie componentpieken in chromatogrammen	+	+	+
Kwantitatieve bepaling van component (integratie piekoppervlak)	+	+	+
Rapportage resultaten, inclusief test- en monstergegevens	+	+	+
Directe weergave testresultaten op monitor tijdens test	+	+	+
Meting temperatuur en relatieve vochtigheid	+	+	+

<sup>1</sup> I = damptest chemische strijdmiddelen, II = vloeistoftest chemische strijdmiddelen, III = test industriechemicaliën

De mogelijkheden van de volgende softwarepakketten werden nagegaan:

*Testpoint*: sturing, piekdetectie en -integratie, verwerking en presentatie van de resultaten.

*Labview*: sturing, piekdetectie en -integratie, verwerking en presentatie van de resultaten.

*XChrom*: piekdetectie en -integratie.

*Excel*: verwerking en presentatie van de resultaten.

In tabel E.2 zijn de mogelijkheden van de softwarepakketten samengevat.

Tabel E.2: *Mogelijkheden van softwarepakketten.*

	Labview	Testpoint	XChrom	Excel
Sturing kranen	X	X	X <sup>1</sup>	—
Signaalinfo inlezen	X <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	—
Piekdetectie	X	X	X	—
Piekintegratie	X <sup>4</sup>	X <sup>4</sup>	X	—
Conversie opp. naar conc.	X	X	X	X
Curve direct op scherm	X	X	X <sup>5</sup>	X <sup>5</sup>
Koppeling Labview	n.v.t.	n.v.t.	—	X
Koppeling Testpoint	n.v.t.	n.v.t.	—	X
Koppeling XChrom	—	—	n.v.t.	X <sup>5</sup>
Koppeling Excel	X	X	X <sup>5</sup>	n.v.t.
Meting T en RV	X	X	—	—
Invoer test- en monstergegevens	X	X	—	X
Presentatie gegevens	X	X	—	X

- 1 De GC kan worden aangestuurd vanuit XChrom. De sturing van de monsterkranen kan dan eventueel ook vanuit het integratiepakket XChrom.
- 2 Signaal van de detector moet digitaal worden ingelezen. Dit kan mogelijk via de A/D-kaart waarmee de GC is uitgerust. Een andere optie is het zelf aanschaffen van een geschikte A/D-kaart.
- 3 Inlezen gaat via A/D-conversie met behulp van XChrom hardware.
- 4 De integratie van Testpoint en Labview gaat via de meest simpele vorm van integratie. XChrom is een speciaal integratiepakket, wat dus veel meer mogelijkheden heeft en nauwkeuriger kan integreren.
- 5 Er is in XChrom geen DDE-communicatie met Excel waarmee elk meetpunt direct met Excel kan worden uitgewisseld. De nieuwste versie van XChrom (versie 2.04) kan het integratieresultaat wel post-injectie naar Excel exporteren. Onder een injectie wordt verstaan: het meetresultaat van één testcel op een bepaald tijdstip. Via het runnen van een macro kan de doorbraakcurve worden getoond.

De volgende toepassingen zijn mogelijk:

- 1 Labview;
- 2 Testpoint;
- 3 Labview + Excel;
- 4 Testpoint + Excel;
- 5 XChrom + Excel.

Uit deze vijf opties moet een keuze worden gemaakt. Labview heeft de voorkeur boven Testpoint, omdat het uitlezen van de A/D-kaart sneller gaat. Bovendien kan Labview onder Windows NT draaien en Testpoint niet. In de toekomst is het misschien wenselijk gedurende een test meerdere programma's tegelijkertijd te laten draaien; multi-tasking is dan een pré.

Vanuit de Researchgroep Huidbescherming en Risico-analyse (Divisie 1, TNO-PML) wordt de voorkeur gegeven aan het presenteren van resultaten in Excel, omdat dit hiervoor een bekend, betrouwbaar en goed pakket is, dat laboratoriumbreed wordt gebruikt.

Daarom wordt de keuze gereduceerd tot enerzijds Labview in combinatie met Excel en anderzijds XChrom in combinatie met Excel.

## **E.2 Labview in combinatie met Excel**

Een globaal overzicht van de stappen in het programma voor deze combinatie wordt hieronder gegeven.

- Drie kranen voor de bemonstering worden met Labview aangestuurd op exact bekende tijdstippen. Dit kan eventueel ook met behulp van GC gebeuren, maar dan moet er een terugkoppeling zijn. Er moet een duidelijke link gemaakt worden tussen celnummer, tijdstip en resultaat.
- Het signaal van de GC wordt digitaal uitgelezen via de com-poort van de GC of met behulp van een losse A/D-kaart.
- In Labview moet de componentpiek worden gedetecteerd.
- De gedetecteerde componentpiek moet worden geïntegreerd met behulp van Labview.
- Via ingestelde ijklijnparameters moet de concentratie van de component worden berekend.
- Het integratieresultaat wordt met behulp van D(ynamic) D(ata) E(xchange) overgestuurd naar Excel.
- In Excel wordt het resultaat ingelezen in een sheet, waarin de monster- en testgegevens al staan.
- Vanuit de sheet wordt elk geïmporteerd punt in de doorbraakcurve geplaatst.
- De doorbraakcurve wordt op het scherm getoond.

Bij gebruik van de combinatie Labview met Excel moeten de volgende stappen worden geprogrammeerd:

- de aansturing van de kranen, met een juiste link naar de tijd, het celnummer, enz.;
- het inlezen van het signaal van de GC (of met behulp van een losse A/D-kaart);
- de piekdetectie;
- de piekintegratie;
- de berekening van de concentratie van de component;
- het exporteren van de data naar Excel;
- het tonen van de doorbraakcurve op het scherm (per test zal een bepaald format van de doorbraakcurve gemaakt worden, met bijvoorbeeld de assenverdeling en de eenheden. De mogelijkheid tot het veranderen in de grafiek blijft aanwezig).

## **E.3 XChrom in combinatie met Excel**

Een globaal overzicht van de stappen in het programma voor deze combinatie

wordt hieronder gegeven.

- Drie kranen voor de bemonstering worden met de GC gestuurd, later mogelijk vanuit XChrom. Er is een goede koppeling tussen het tijdstip, het chromatogram en het schakelen van de kranen.
- Het signaal van de GC wordt met behulp van de hard- en software van XChrom omgezet in een chromatogram met de benoemde componentpiek en de berekende concentratie van de component.
- Van elk bemonsteringstijdstip van elke cel wordt een chromatogram opgenomen en worden de bijbehorende piekdata berekend.
- De piekdata van elke injectie worden automatisch geëxporteerd naar Excel als CSV-file.
- In Excel moet via een macro het juiste getal uit het integratierapport op de juiste plaats in een sheet worden geplaatst.
- In de sheet in Excel staan de test- en monstergegevens reeds weergegeven.
- De doorbraakcurve wordt op scherm getoond.

Bij gebruik van de combinatie Xchrom met Excel moeten de volgende stappen worden geprogrammeerd:

- het inlezen van de juiste gegevens op de juiste plaats in Excel via macro's;
- het tonen van de doorbraakcurve op het scherm (per test zal een bepaald format van de doorbraakcurve gemaakt worden, met bijvoorbeeld de assenverdeling en de eenheden. De mogelijkheid tot het veranderen in de grafiek blijft aanwezig).

De piekdetectie, de piekintegratie en het exporteren van de data gebeurt door het instellen met behulp van XChrom. Het aansturen van de kranen door het instellen met behulp van GC.

#### **E.4 Conclusie**

Labview vraagt veel programmeerwerk en heeft een (nog) onbekende methode voor de detectie en integratie van de pieken. Bovendien kan het uitlezen van de A/D-kaart van de GC mogelijk problemen geven. De doorbraakcurve kan tijdens de test eenvoudig worden getoond.

XChrom kan goed en op een verantwoorde wijze pieken detecteren en integreren, met gebruik van betrouwbare signaalinlezing. Het programmeerwerk beperkt zich tot het schrijven van macro's in Excel om de juiste gegevens in te lezen. Het direct tonen van de doorbraakcurve op het scherm is moeilijker en omvangrijker. Het is echter mogelijk door middel van een applicatie in Delphi een DDE-link met Excel te maken, zodat de data automatisch naar Excel worden gestuurd en op de juiste plaats worden gezet. Daarom wordt gekozen voor de combinatie XChrom en Excel.



ONGERUBRICEERD

**REPORT DOCUMENTATION PAGE**  
**(MOD-NL)**

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD97-0295	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1997-B68
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 212895570	5. CONTRACT NO. BS - 121	6. REPORT DATE December 1997
7. NUMBER OF PAGES 48 (incl. 5 annexes, excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 16	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE Automatisering kledingtesten: onderzoek naar detectiemethode (Automation of clothing tests: investigations into detection method)		
11. AUTHOR(S) J. Kaaijk, R.J. van Eenennaam and S.C. van Swieten		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) Bureau TNO-DO, P.O. Box 6006, 2600 JA Delft, The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE)) Investigations were carried out into a suitable detector for recording on line the breakthrough concentration of toxic chemicals in protective clothing material tests. The flame ionisation detector (FID) was selected for further research. Three different configurations for application the FID were examined. The system using a sample loop and gaschromatographic column in combination with the FID was the most suitable. This technique was used succesfully to measure the breakthrough of mustard gas. The results showed a good agreement with the results of the method currently in use. The detector system was found to be suitable for breakthrough measurements of both chemical warfare agents and industrial chemicals. Selections were made for the hardware and software for the control, measurement and data-acquisition of an automated test system.		
16. DESCRIPTORS Automation Tests Protective clothing Detectors Breakthrough		DESCRIPTORS Military chemical agents Chemical compounds Computer systems hardware Computer systems programs
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT Unlimited Distribution		17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd

Distributielijst \*

- 1\*/2\* DWOO
- 3 DWOO
- 4\* HWO-KL
- 5\* HWO-KLu
- 6\* HWO-KM
- 7 Bureau TNO-DO
- 8\* Bureau TNO-DO, accountcoördinator CO
- 9/11 Bibliotheek KMA
- 12\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. dr. F.N. Hooge
- 13\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. dr. U.A. Th. Brinkman
- 14 TNO-PML, Directie; daarna reserve
- 15 TNO-PML, Hoofd Divisie Toxische Stoffen  
Dr. ir. J. Medema
- 16/18 TNO-PML Divisie Toxische Stoffen  
Groep Huidbescherming en Risico-anlyse  
Ir. J. Kaaijk, R.J. van Eenennaam en S.C. van Swieten
- 19 TNO-PML, Documentatie
- 20 TNO-PML, Archief

---

\* De met een asterisk (\*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.